

F1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313694

(P 2 0 0 0 - 3 1 3 6 9 4 A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int. Cl. ⁷
C30B 29/04

識別記号

F I
C30B 29/04

ターマコード (参考)
Q 4G077

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-121101

(22) 出願日 平成11年 4 月 28 日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 大石 隆一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 中村 好伸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 100103296

弁理士 小池 隆彌

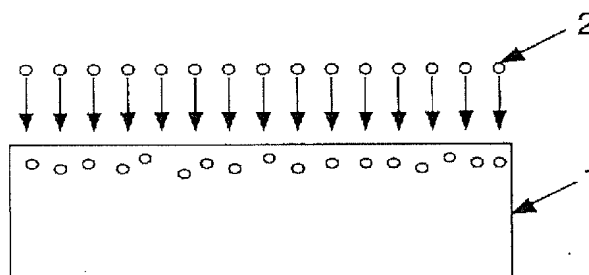
F ターム (参考) 4G077 AA03 BA03 ED06 FD03

(54) 【発明の名称】 半導体ダイヤモンドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒子線照射によりダイヤモンドを簡便にn型化する製造方法を提供する。

【解決手段】 300℃以上2000℃以下に加熱されたダイヤモンド基板または基板素材上に堆積されたダイヤモンド薄膜に、少なくともSを含む粒子、少なくともLiを含む粒子、あるいはClを含む粒子を照射する。この方法により特性の良好なn型半導体ダイヤモンドの製造が簡便になる。また基板温度を800℃以上に保持することでさらに特性の良好なn型半導体ダイヤモンドの製造が可能になる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 300℃以上2000℃以下に加熱されたダイヤモンド基板または基板素材上に堆積されたダイヤモンド薄膜に、少なくともSを含む粒子、少なくともLiを含む粒子、あるいはClを含む粒子を照射することを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項2】 前記請求項1において、加熱されたダイヤモンド基板または基板素材上に堆積されたダイヤモンド薄膜の温度が特に800℃以上であることを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項3】 前記粒子の照射レートが、 1×10^{11} 個/cm²・sec以上 1×10^{16} 個/cm²・sec以下であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項4】 前記粒子の照射エネルギーが100eV以上10MeV以下であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子工業において耐環境性素子などの半導体材料として用いられる半導体ダイヤモンドに関し、特に粒子線照射によってn型化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】SiやGeの半導体に不純物を導入し半導体化させる方法として、III族元素やV族元素を含む粒子を照射し、その後照射によって生じた照射損傷を熱処理によって回復させる方法が行われている。しかし、この方法をダイヤモンドに適用すると、照射損傷が熱処理によってエネルギー的に安定な黒鉛構造になるため、半導体ダイヤモンドを得ることはできない。これはSiやGeの場合と異なりダイヤモンドは準安定状態であることに起因している。そこで粒子線照射時の照射損傷をできるだけ小さくするために、粒子線をダイヤモンド単結晶のチャネリング方位からイオン注入を行う方法が例えば特開平5-29244号公報に提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記方法を実施する場合、ダイヤモンド単結晶のチャネリング方位を正確に求める手間がかかり、また、ダイヤモンド単結晶のチャネリング方位とイオン注入の方向を一致させる必要がある。

【0004】本発明は上記手間や設定をなくして、簡便に半導体ダイヤモンドを製造する方法を提供するものであり、本発明は特にn型半導体ダイヤモンドを製造するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法は、300℃以上2000℃以下に加熱されたダイヤモンド基板または基板素

材上に堆積されたダイヤモンド薄膜に、少なくともS（硫黄）を含む粒子、あるいは少なくともLi（リチウム）を含む粒子、あるいはCl（塩素）を含む粒子を照射することを特徴とする。またはS、Li、Clの化合物、混合物も使用可能である。S、Li、Cl、またはS、Li、Clの化合物、混合物を照射してn型半導体になる理由は明かでないが、Liは格子間サイト（interstitial）に入ってn型半導体になるようである。300℃よりも低い温度では注入によってできた欠陥が凍結され、再配列が起こらず結晶回復されないで、非晶質化が進行する。2000℃以上ではダイヤモンド構造から黒鉛構造に相転移する。

【0006】また、請求項2に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法は、前記請求項1において、加熱されたダイヤモンド基板または基板素材上に堆積されたダイヤモンド薄膜の温度が特に800℃以上であることを特徴とする。800℃以上ではS、Li、Clが最後に落ち着くサイトが良いほうにかわる。

【0007】請求項3に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法は、前記粒子の照射レートが、 1×10^{11} 個/cm²・sec以上 1×10^{16} 個/cm²・sec以下であることを特徴とする。この範囲よりも低い照射レートでは半導体ダイヤモンドとして機能するのに必要な不純物量を注入する時間がかかりすぎ、実用的でない。また、この範囲よりも高い照射レートでは注入粒子によってできる欠陥が高密度になり、欠陥同士が互いに結合し、大きな欠陥を形成して再配列が進行しない。注入量は、 1×10^{13} 個/cm²～ 1×10^{16} 個/cm²程度が好ましいので、注入量を注入時間（100secの場合）で制御するときは、 1×10^{11} 個/cm²・sec以上 1×10^{13} 個/cm²・secがより好ましい。注入時間があまり早い場合は十分な欠陥回復が期待できないが、注入レートが 1×10^{16} 個/cm²・secの場合は欠陥回復が行われる。

【0008】請求項4に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法は、前記粒子の照射エネルギーが100eV以上10MeV以下であることを特徴とする。100eV以下では十分に注入することができず、また10MeV以上では注入エネルギーが大きすぎて大きな欠陥を形成する。1keV以下ではスパッタが支配的になり、2MeV以上では装置が大きくなるので、1keV～2MeVがより好ましい範囲である。

【0009】本発明の上記方法によれば、粒子照射によって生じた欠陥が、後から照射された粒子によって再配列されダイヤモンド構造に戻る。特にダイヤモンドの温度を800℃以上に保つことで、照射によってダイヤモンド中に導入されたドナー原子が効率よく電気的に活性なサイトに入り、特性のさらに良好なn型半導体ダイヤモンドが得られる。

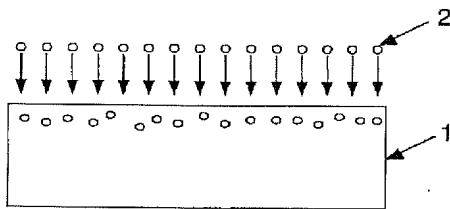
【0010】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）図1は本発明の

第1の実施例を示し、600℃に保持されたアンドープダイヤモンド単結晶基板1に、150keVに加速されたS⁺イオン2を照射レート 1×10^{12} 個/cm²・secで、 1×10^{15} 個/cm²照射した。照射後のダイヤモンドをラザフォード後方散乱法によって分析した結果、炭素の〈001〉、〈111〉チャネリング方位散乱強度とランダム方位散乱強度との比は、イオン照射前の単結晶ダイヤモンドの比とほぼ一致し、結晶の照射損傷が大部分回復していることが分かった。同時に行ったPIXEの分析からダイヤモンド中に導入されたSの約70%が電気的に活性なサイトに入っていることがわかった。このダイヤモンド単結晶基板の電気的評価を行ったところ、良好なn型特性を示した。ここでドナー元素としてLi、Clを導入した場合も同様の結果を得た。また、アンドープダイヤモンド単結晶基板2に変えて多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた場合も同様に良好なn型半導体ダイヤモンドを得ることができた。

【0011】（実施の形態2）図1は本発明の第1の実施例を示し、Si基板3の上にアンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜4を製膜し、このアンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜4を800℃に保持して1MeVに加速されたCl⁺イオン5を照射レート 5×10^{13} 個/cm²・secで、 8×10^{11} 個/cm²照射した。照射後のダイヤモンドをラザフォード後方散乱法によって分析した結果、炭素の〈001〉、〈111〉チャネリング方位散乱強度とランダム方位散乱強度との比は、イオン照射前の単結晶ダイヤモ

【図1】



ンドの比と一致し、結晶の照射損傷が大部分回復していることが分かった。同時に行ったPIXEの分析からダイヤモンド中に導入されたClのほぼ全部が電気的に活性なサイトに入っていることがわかった。このダイヤモンド薄膜の電気的評価を行ったところ、良好なn型特性を示した。ここでドナー元素としてLi、Sを導入した場合も同様の結果を得た。また、アンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜4に変えて単結晶ダイヤモンド基板を用いた場合も同様に良好なn型半導体ダイヤモンドを得ることができた。

【0012】

【発明の効果】本発明による半導体ダイヤモンドの製造法によれば、特性の良好なn型半導体ダイヤモンドを簡単に製造することができ、ダイヤモンドを用いた半導体デバイスの製造が容易かつ安価になる。

【図面の簡単な説明】

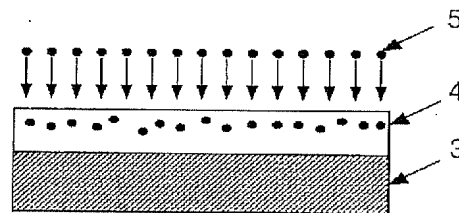
【図1】本発明の実施の形態1の概略構成を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態2の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1 アンドープダイヤモンド単結晶基板
- 2 Sイオン
- 3 Si基板
- 4 アンドープ多結晶ダイヤモンド薄膜
- 5 Clイオン

【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313694

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

(21)Application number : 11-121101

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 28.04.1999

(72)Inventor : OISHI RYUICHI
NAKAMURA YOSHINOBU

(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DIAMOND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a semiconductor diamond, capable of simply making a diamond into an n type by irradiation with a particle beam.

SOLUTION: A diamond thin film piled on a diamond substrate or substrate material heated to $\geq 300^{\circ}\text{C}$ and $\leq 2,000^{\circ}\text{C}$ is irradiated with a particle containing at least S, a particle containing at least Li or a particle containing at least Cl. An n type semiconductor diamond having excellent characteristics is simply produced by the method. An n type semiconductor diamond having more excellent characteristics can be produced by maintaining a substrate temperature at $\geq 800^{\circ}\text{C}$.